

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.12.2000 Patentblatt 2000/49

(21) Anmeldenummer: 00111524.5

(22) Anmeldetag: 30.05.2000

(11)

EP 1 057 603 A1



(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 01.06.1999 DE 19925246

(71) Anmelder:
PKU Pulverkautschuk Union GmbH
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:

- Görl, Udo, Dr.
45657 Recklinghausen (DE)
- Skibba, Olaf
30657 Hannover (DE)
- Uphus, Reinhard, Dr.
30419 Hannover (DE)
- Stober, Reinhard, Dr.
63594 Hasselroth (DE)
- Lauer, Hartmut
63628 Bad Soden Salmünster (DE)

(54) Zweischneckenextruder und kontinuierliches Verfahren zur Extrusion von
Kautschukpulvern

(57) Die Erfindung betrifft Zweischneckenextruder, geeignet zur Extrusion von pulverförmigem oder granuliertem Kautschuk mit einer Schneckenkonfiguration, in der auf die dispersiv mischenden in Verarbeitungsrichtung die distributiv mischenden Elemente folgen, und ein kontinuierliches Verfahren zur Extrusion von vulkanisierbaren Kautschukmischungen.

EP 1 057 603 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Zweischneckenextruder, geeignet zur Extrusion von pulverförmigem oder granuliertem Kautschuk mit einer Schneckenkonfiguration, in der auf die dispersiv mischenden in Verarbeitungsrichtung die distributiv mischenden Elemente folgen, und ein Verfahren zur Extrusion von vulkanisierbaren Kautschukmischungen.

[0002] In der Kunststoff und Kautschuk verarbeitenden Industrie gibt es seit langem Anstrengungen, die üblichen Mischprozesse zu vereinfachen.

[0003] Kautschuk wird normalerweise in Ballenform angeliefert und muß so verarbeitet werden.

[0004] Die für die Herstellung einer vulkanisierbaren Mischung notwendigen Bestandteile, insbesondere die in hohen Mengen enthaltenen Füllstoffe, müssen in zeit- und energieaufwendigen Schritten in den Kautschuk eingearbeitet werden, um zu den gewünschten Mischungen zu gelangen.

[0005] Ein Mischverfahren, das die übliche Verwendung von Knetern vermeidet, wird in der US-PS 5,711,904 beschrieben.

[0006] Nach diesem Verfahren wird Kautschuk zum Beispiel durch das allerdings energetisch intensive Mahlen in eine feinteilige Form überführt und anschließend unter Zusatz von Füllstoffen und weiteren für die Herstellung einer vulkanisierbaren Mischung notwendigen Verbindungen in einem Doppelschneckenextruder extrudiert.

[0007] Dieser enthält dispersiv und distributiv wirkende Mischelemente in miteinander abwechselnder Folge, ohne daß die Anwesenheit der temperaturempfindlichen Verbindungen berücksichtigt wird.

[0008] Der Mengendurchsatz ist aufgrund der Temperaturrentwicklung bei erhöhter Drehzahl, insbesondere im dispersiven Mischbereich, und der daraus resultierenden Gefahr des Anvulkanisierens der Mischungen als unbefriedigend einzustufen.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, eine Apparatur zur Verfügung zu stellen, die es ermöglicht, eine vulkanisierbare Kautschukmischung ohne Gefahr eines möglichen Anvulkanisierens in erhöhtem Umfang zu extrudieren.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist ein Zweischneckenextruder zur Extrusion von pulverförmigem oder granuliertem Kautschuk und darin enthaltenen Verarbeitungs- und Vulkanisationshilfsmitteln mit einer Schneckenkonfiguration, in der auf die dispersiv mischenden die distributiv mischenden Elemente, getrennt durch eine Förderelemente enthaltenden Kühl- und Dosierzone folgen, wobei gegebenenfalls rückfördernde Elemente in den Mischzonen vorhanden sind.

[0011] Letztere dienen dazu, einen 100 %igen Füllgrad in den Mischzonen zu erreichen.

[0012] Der Zweischneckenextruder enthält im allgemeinen sowohl vor oder im dispersiv wirkenden als auch vor oder im distributiv wirkenden Bereich Dosier-

vorrichtungen mit einer Gesamtverfahrenslänge von 20 bis < 40 L/D, bevorzugt 20 bis 30 L/D.

[0013] Als dispersiv mischende Elemente werden bevorzugt eine oder mehrere kontinuierliche Mischzonen (CME, Fa. Farrel) und oder Knetblöcke und als distributiv mischende Elemente, bevorzugt ein oder mehrere Polygon(e) und/oder Zahnböck(e) eingesetzt (siehe Abb. 2).

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein einstufiges kontinuierliches Verfahren zum Mischen und Extrudieren von vulkanisierbaren Kautschukmischungen unter Verwendung eines Zweischneckenextruders, dadurch gekennzeichnet, daß man

15 a) pulverförmigen oder granulierten Kautschuk, gegebenenfalls Füllstoffe und weitere nicht vernetzend wirkende Verarbeitungshilfsmittel in den Extruder eindosiert,

20 b) diese Bestandteile in einer dispersen Mischzone mischt, anschließend

c) in eine Wärmeabfuhrzone fördert, die bevorzugt eine Dosier- und Entlüftungsvorrichtung enthält.

25 d) dort oder in der distributiven Mischzone die vernetzend wirkenden Vulkanisationshilfsmittel eindosiert und

30 e) in der distributiven Mischzone einmischt und

f) gegebenenfalls nach einem durch geeignete Förderprofile erfolgten Druckaufbau in der gewünschten Form extrudiert.

35 [0015] Füllstoffe und die weiteren Verarbeitungshilfsmittel müssen nur dann zusätzlich eingemischt werden, wenn ein sie nicht enthaltendes Kautschukpulver verwendet wird.

[0016] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, vulkanisierbare Kautschukmischungen mit einem erhöhten Anstoß herzustellen.

[0017] Der im dispersiven Mischteil aufgrund der erhöhten Drehzahl möglicherweise auftretende Temperaturanstieg auf ca. 60 bis 110°C, insbesondere bis ca. 100°C, ist gemäß dem vorliegenden Verfahren unproblematisch, da die Mischung an dieser Stelle noch keine vernetzend wirkenden Bestandteile enthält.

[0018] Das Weichmacheröl wird bevorzugt auf den pulverförmigen, insbesondere füllstoffhaltigen Kautschuk, in den üblichen Mengen aufgebracht.

[0019] Dies ist von Vorteil, da nach der Überführung in die plastifizierte Form das Weichmacheröl nur noch schwer von dem Kautschuk aufgenommen wird.

[0020] Außerdem herrscht an dieser Stelle noch ein druckloser Zustand, so daß ein Verstopfen der Dosierdüse nicht eintritt.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren ermög-

einfach, die Herstellung von Extrudaten, in denen der eingesetzte Füllstoff (zum Beispiel Ruß und/oder Kieselsäure) homogen verteilt vorliegt und keine Blasenbildung erfolgt.

[0022] Insbesondere in der dispersiven Mischzone wird durch die Kneterelemente Wärme in die Mischung eingetragen, die zu Temperaturspitzen führen kann.

[0023] Üblicherweise aufgewandte notwendige Kühlenergie kann man dadurch begrenzen, daß man gleichzeitig mit dem pulverförmigen oder granulierten Kautschuk, auf jeden Fall vor oder während des dispersiven Mischens, Wasser in einer Menge von insbesondere 3 bis 6 %, bezogen auf das Kautschukpulver, eindosiert.

[0024] Hierdurch verlängert sich im allgemeinen die Verfahrenslänge zum Beispiel von 24 L/D auf 28 L/D (siehe Abbildung 1 und Abbildung 3).

[0025] Der infolge der Erwärmung der Mischung entstehende Wasserdampf wird ebenso wie weitere Ausgasungen des Kautschuks in der Kühl- und Dosierzone oder später abgezogen.

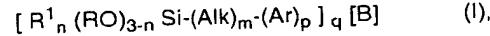
[0026] Es zeigt sich, daß der beschriebene Wasserzusatz zu einer deutlichen Absenkung der Temperatur im Extruder führt, ohne daß von außen Kühlenergie zugeführt werden muß.

[0027] Diese Variante ist von besonderer Bedeutung für Extruder mit großem Querschnitt, bei denen die Wärme nur unter großem Aufwand abzuführen ist.

[0028] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es ebenso möglich, Extrudate in der für die Anwendung gewünschten Form, zum Beispiel Laufstreifen für Reifen, zu gewinnen.

[0029] Für diesen Fall wird der Extruder bevorzugt mit zum Beispiel einer Zahnradpumpe gekoppelt und das Produkt in der gewünschten Form extrudiert und nach dem Stand der Technik weiterverarbeitet, das heißt vulkanisiert.

[0030] Bevorzugt verarbeitet werden Kautschukpulver, enthaltend einen oder mehrere oxidische(n) oder bevorzugt silikatische(n) Füllstoff(e), insbesondere eine gefällte Kieselsäure, in einer Menge 20 phr bis 250 phr, wenn es sich um einen synthetischen Füllstoff dieser Art handelt, oder in einer Menge von 20 phr bis 300 phr, wenn es sich um einen natürlichen Füllstoff handelt, deren Oberfläche mit einer oder mehreren Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formeln



oder



in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, modifiziert ist, in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, NH₂ (wenn q = 1) oder -Sx- (wenn q = 2)

R und R¹: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, verzweigt oder nicht verzweigt, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können, bevorzugt eine Alkylgruppe,

R: eine C₁-C₄-Alkyl, -C₁-C₄-Alkoxygruppe, verzweigt oder nicht verzweigt,

n: 0; 1 oder 2,

Alk: eine zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p, m und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

und/oder Ruße in einer Menge 20 phr bis 250 phr, wobei die Gesamtmenge der Füllstoffe 300 phr nicht überschreitet.

[0031] Die erfindungsgemäß eingesetzten Kautschukpulver enthalten bevorzugt eines oder mehrere der Verarbeitungs- oder Vulkanisationshilfsmittel

Zinkoxid,
Zinkstearat,
Stearinsäure,
Polyalkohole,
Polyamine,
Weichmacher,
Alterungsschutzmittel gegen Wärme, Licht oder
Verstärkerharze,
Flammschutzmittel (Al(OH)₃, Mg(OH)₂),

in den gummitechnisch üblichen Konzentrationen, oder diese werden vor oder während des dispersiven Mischens zugesetzt.

[0032] Eingesetzt werden im allgemeinen Kautschukpulver mit einem Kornspektrum von 25 µm bis 3000 µm oder in granulierter Form von 2 bis 10 mm.

[0033] Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten feinteiligen füllstoffhaltigen Kautschuke (Kautschukpulver) werden zum Beispiel durch Ausfällen aus wasserhaltigen Mischungen, die Füllstoff in Form von Suspensionen, eine wässrige Emulsionen eines Kautschuks (Polymers) oder eine Kautschuklösung enthalten, durch Zusatz von wasserlöslichen Salzen eines Metalls, ausgewählt aus den Gruppen II a, II b, III a und VIII des periodischen Systems, gewonnen, wobei man zum Beispiel

a) zunächst aus einer silikatischen Verbindung und/oder Rußen und Wasser eine Füllstoffsuspension mit einer Suspensionsdichte zwischen 0,5 - 10%, insbesondere zwischen 5 - 7 % bezogen auf den Feststoff unter Röhren herstellt, gegebenenfalls die Feststoffteilchen zuvor mittels eines geeigneten Mahlwerkes heruntermahlte (deagglomeriert), gegebenenfalls zusätzlich Wasserstoffbrückenbildende Verbindungen wie Polyalkohole oder polyvalente Amine in Mengen von 0,5 - 10 Teilen, bezogen auf 100 Teile des Füllstoffs, zur Suspension hinzufügt, und gegebenenfalls die Suspension auf Temperaturen im Bereich zwischen 25 - 95 °C erwärmt,

b) anschließend, wenn die Suspension silikatische Füllstoffe enthält, eine oder mehrere Organosiliciumverbindung(en) gemäß den Formeln (I) bis (III), die mindestens eine Alkoxygruppe enthalten, in Wasser gelöst oder direkt oder gegebenenfalls in Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz in Wasser emulgiert, mit der genannten wässrigen Suspension dieses Füllstoffs oder dessen Mischung mit einem Ruß bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C, bevorzugt bei Raumtemperatur, unter Röhren vermischt,

c) diese so hergestellte Suspension mit dem Polymerlatex, der Polymeremulsion oder der Polymerlösung vermischt, den pH-Wert dieser Mischung mit einer Säure oder der wässrigen Lösung eines der oben genannten Salze, insbesondere einer Lewis-säure, gegebenenfalls in zwei Schritten und unter Aufteilung des zugesetzten Füllstoffs auf einen pH-Wert von 7 bis 3 absenkt und den in der Mischung befindlichen Kautschuk zusammen mit den gegebenenfalls durch die genannten Organosiliciumverbindungen modifizierten Füllstoffen ausfällt.

d) das ausgefallene füllstoffhaltige Kautschukpulver mit an sich bekannten Maßnahmen abtrennt, gegebenenfalls säurefrei wäscht,

e) den so erhaltenen Füllstoff trocknet und gegebenenfalls granuliert.

[0034] Man setzt der Suspension des Füllstoffs, gegebenenfalls nach deren Vermischen mit dem Polymer (Kautschuk), aber vor dem Fällvorgang (Punkt c) vorteilhaft eines oder mehrere der Verarbeitungs- oder Vulkanisationshilfsmittel

Zinkoxid,
Zinkstearat,
Stearinsäure,
Polyalkohole,
Polyamine,
Weichmacher,
Alterungsschutzmittel gegen Wärme, Licht oder
Verstärkerharze,
Flammschutzmittel (Al(OH)_3 , Mg(OH)_2),

in den gummitechnisch üblichen Konzentrationen zu.

[0035] Dabei kann es sich auch um Vormischungen handeln.

[0036] Die eingesetzten natürlichen oder gefällten oxidischen oder silikatischen Füllstoffe, auch als Gemisch von zwei oder mehreren dieser Füllstoffe, sind an sich in der Kautschuktechnologie bekannte Füllstoffe. Wesentliche Voraussetzung für ihre Eignung ist das Vorhandensein von OH-Gruppen an der Oberfläche der Füllstoffteilchen, die mit den Alkoxygruppen der Organosiliciumverbindungen reagieren können. Es handelt sich um oxidische und silikatische Füllstoffe, die mit Kautschuken verträglich sind, und die für diese Verwendung notwendige und bekannte Feinteiligkeit aufweisen.

[0037] Als natürliche Silikate sind besonders Kaoline oder Clays geeignet. Aber auch Kieselgur oder Diatomenerde können eingesetzt werden.

[0038] Als oxidische Füllstoffe sind beispielhaft zu nennen Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid oder -trihydrat und

[0039] „Modifizierte Füllstoffe“ bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Organosilanverbindungen entweder durch chemische Umsetzung (OH-Gruppen) oder adsorptiv an die Oberfläche gebunden sind.

[0040] Die adsorptiv gebundenen Gruppen werden spätestens durch den Trocknungsschritt in chemisch gebundene umgewandelt.

[0041] Die Emulsion oder Lösung wird in derartigen Mengen mit der Füllstoffsuspension vermischt, daß die Konzentration der Organosiliciumverbindung 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Füllstoffmenge beträgt. Die modifizierten Füllstoffe enthalten 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 12 Gew.-%, der Organosiliciumverbindungen, bezogen auf den trockenen Füllstoff.

[0042] Sie sind besonders geeignet zur Verwendung in vulkanisier- und formbaren Kautschukmischungen.

[0043] Man setzt in dem Herstellverfahren vorteilhaft einen salzfrei gewaschenen Filterkuchen aus der Kieselsäurefällung ein.

[0044] Geeignet sind auch Suspensionen, wie man sie bei der Aufarbeitung von natürlichen Füllstoffen wie Clays erhält.

[0045] Man spart so gegenüber dem Stand der Technik einen energieaufwendigen Trocknungsschritt.

[0046] Die eingesetzten Kiesel säuren sind aus dem Kautschuksektor bekannt.

[0047] Sie besitzen im allgemeinen eine nach der bekannten BET-Methode bestimmte N₂-Oberfläche von 35 bis 700 m²/g, eine CTAB-Oberfläche von 30 bis 500 m²/g, eine DBP-Zahl von 150 bis 400 ml/100g.

[0048] Handelt es sich um weiße Naturfüllstoffe, wie Clays oder Kieselkreiden mit einer N₂-Oberfläche von 2 bis 35 m²/g setzt man diese bevorzugt in einer Menge von 20 bis 300 Teile, bezogen auf 100 Teile Kautschuk, ein.

[0049] Herstellbar sind auch füllstoffhaltige Kautschukpulver, die silikatischen Füllstoffe, insbesondere Kiesel säuren, und Ruße im Gemisch oder nur Ruße enthalten. Die Gesamtmenge an Füllstoff kann hierbei zwischen 20 bis 300 phr, insbesondere bis 200 phr, liegen. Der Anteil an Kiesel säure beläuft sich, wenn sie vorhanden ist, im allgemeinen auf 20 phr bis 250 phr.

[0050] Im allgemeinen wird Ruß mit 20 bis 250 phr eingesetzt.

[0051] Besonders geeignet sind Ruße, wie sie allgemein in der Kautschukverarbeitung eingesetzt werden.

[0052] Dazu gehören Furnaceruße, Gas- und Flammruße mit einer Jodadsorptionszahl 5 bis 1000 m²/g, einer CTAB-Zahl von 15 bis 600 m²/g, einer DBP-Adsorption von 30 bis 400 ml/100 g und einer 24 M4 DBP-Zahl von 50 bis 370 ml/100 g.

[0053] Als Kautschuktypen einsetzbar und als wässrige Emulsionen darstellbar haben sich folgende Spezies gezeigt, einzeln oder im Gemisch miteinander:

[0054] Naturkautschuk, Emulsions-SBR mit einem Styrolanteil von 10 bis 50 %, Butyl-Acrylnitril-Kautschuk.

[0055] Butylkautschuke, Terpolymere aus Ethylen, Propylen (EPM) und nicht konjugierte Diene (EPDM), Butadienkautschuke, SBR, hergestellt nach dem Lösungspolymerisationsverfahren, mit Styrolgehalten von 10 bis 25 %, sowie Gehalten an 1,2-Vinylbestandteilen von 20 bis 55 % und Isoprenkautschuke, insbesondere 3,4-Polyisopren.

[0056] Besonders geeignet sind BR, Emulsions- und Lösungs-SBR.

[0057] Bei nach Lösungsmittelverfahren hergestellten Polymeraten sind bei der Verarbeitung besondere Vorsichtsmaßnahmen wegen des Lösungsmittelgehalts zu treffen.

[0058] Neben den genannten Kautschuken kommen folgende Elastomere, einzeln oder im Gemisch, in Frage:

[0059] Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-

Copolymere, Epichlorhydrine, gegebenenfalls auch chemisch modifizierter Naturkautschuk, wie z.B. epoxidierte Typen. Die erfindungsgemäßen Kautschukpulver besitzen im allgemeinen eine Teilchengröße von 25 µm bis 3000 µm, insbesondere von 500 µm bis 1000 µm, und können neben den bereits genannten Füllstoffen gegebenenfalls in der Kautschuk verarbeitenden Industrie bekannte Verarbeitungs- oder Vulkanisationshilfsmittel wie Zinkoxid, Zinkstearat, Stearinsäure, Polyalkohole, Polyamine, Weichmacher, Alterungsschutzmittel gegen Wärme, Licht oder Sauerstoff und Ozon, Verstärkerharze, Flammschutzmittel wie z.B. Al(OH)₃ und Mg(OH)₂, Pigmente, in den gummitechnisch üblichen Konzentrationen enthalten. Diese werden bevorzugt der Füllstoffe enthaltenden Suspension vor dem Ausfällen des Kautschukpulvers zugesetzt, natürlich unter Berücksichtigung ihrer pH-Stabilität.

[0060] Es gelingt erfindungsgemäß, feinteilige mit Organosiliciumverbindungen modifizierte silikatische Füllstoffe und/oder Ruß enthaltende Kautschukpulver herzustellen. Insbesondere die silanisierte Kiesel säure enthaltenden Pulverkautschuke zeichnen sich durch hohe Lagerstabilität aus, sind ohne nennenswerte Abspaltung von Alkohol leicht verarbeitbar und führen zu ausgezeichneten gummitechnischen Wertebildern der unter ihrer Verwendung hergestellten Vulkanisate.

[0061] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man Extrudate mit einer höchst gleichmäßigen Verteilung der Feststoffe, insbesondere der Füllstoffe, in der Polymermatrix.

[0062] Messungen der Verteilung erfolgen nach dem Verfahren zur Bestimmung der Mischgüte von H. Geisler aus dem Deutschen Institut für Kautschuktechnologie in Hannover.

[0063] Aufgrund der Aufteilung in distributive und disperse Mischzonen gelingt es, auch Kautschuktypen mit einer höheren Viskosität als zum Beispiel EPDM mit erhöhtem Durchsatz zu extrudieren, ohne ein Anvulkanisieren fürchten zu müssen.

[0064] Die Abbildungen 1 bis 3 geben Schneckenkonfigurationen und die für die Durchführung des Verfahrens eingesetzte Knet- und Förderelemente beispielhaft wieder.

[0065] Die angegebenen Temperaturen sind als circa-Werte zu verstehen.

Patentansprüche

1. Zweischneckenextruder zur Extrusion von pulverförmigem oder granuliertem Kautschuk mit einer Schneckenkonfiguration, in der auf die dispersiv mischenden die distributiv mischenden Elemente, getrennt durch eine Förderelemente enthaltende Kühl- und Dosierzone folgen, wobei gegebenenfalls rückführende Elemente in den Mischzonen vorhanden sind.
2. Zweischneckenextruder gemäß Anspruch 1,

der Dosievorrichtungen für temperaturempfindliche oder vulkanisierend wirkende Verbindungen im distributiven Mischbereich oder der Kühlzone entält.

3. Zweischnellenextruder gemäß Anspruch 1, der als dispersiv mischende Elemente eine oder mehrere kontinuierliche Mischzonen (CME) und/oder Knetblöcke und als distributiv mischende Elemente einen oder mehrere Polygon(e) und/oder Zahnblöcke enthält.
4. Einstufiges, kontinuierliches Verfahren zum Mischen und Extrudieren von vulkanisierbaren Kautschukmischungen unter Verwendung eines Zweischnellenextruders,
dadurch gekennzeichnet,
daß man
 - a) pulverförmigen oder granulierten Kautschuk, gegebenenfalls Füllstoffe und weitere nicht vernetzend wirkende Verarbeitungshilfsmittel in den Extruder eindosiert,
 - b) diese Bestandteile in einer dispersiven Mischzone mischt, anschließend
 - c) in eine Wärmeabfuhrzone fördert, die bevorzugt eine Dosier- und eine Entlüftungsvorrichtung enthält,
 - d) dort oder in der distributiven Mischzone die vernetzend wirkenden Vulkanisationshilfsmittel eindosiert und
 - e) in der distributiven Mischzone vermischt und
 - f) gegebenenfalls nach einem durch geeignete Förderprofile erfolgten Druckaufbau in der gewünschten Form extrudiert.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß man einen pulverförmigen, füllstoffhaltigen Kautschuk (Kautschukpulver) eindosiert und auf diesen im Extruder vor der dispersiven Mischzone das Weichmacheröl aufträgt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß man pulverförmige Kautschuke mit chemisch unterschiedlichen Kautschukanteilen eindosiert.
7. Verfahren gemäß Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß man gleichzeitig mit dem pulverförmigen Kautschuk oder vor der distributiven Mischzone Wasser in den Extruder eindosiert und den beim Mischen entstehenden Wasserdampf bevorzugt in der Wärmeabfuhrzone abführt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,

daß man Wasser in einer Menge von 3 bis 6 %, bezogen auf das Kautschukpulver eindosiert.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß man den Zweischnellenextruder mit weiteren Aggregaten kombiniert und ein Extrudat mit der gewünschten Ausformung erhält.
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß man Kautschukpulver, enthaltend einen oder mehrere oxidische(n) oder bevorzugt silikatische(n) Füllstoff(e), insbesondere eine gefällte Kieselsäure, in einer Menge 20 phr bis 250 phr, wenn es sich um einen synthetischen Füllstoff dieser Art handelt, oder in einer Menge von 20 phr bis 300 phr, wenn es sich um einen natürlichen Füllstoff handelt, deren Oberfläche mit einer oder mehreren Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formeln

$$[R^1_n(RO)_{3-n} Si-(Alk)_m -(Ar)_p]_q [B] \quad (I),$$

$$R^1_n(RO)_{3-n} Si-(Alkyl) \quad (II),$$
 oder

$$R^1_n(RO)_{3-n} Si-(Alkenyl) \quad (III)$$
 in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, modifiziert ist, in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, NH₂ (wenn q = 1) oder -Sx- (wenn q = 2)

R und R¹: eine Alkygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, verzweigt oder nicht verzweigt, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können, bevorzugt eine Alkygruppe,

R: eine C₁-C₄-Alkyl, -C₁-C₄-Alkoxygruppe, verzweigt oder nicht verzweigt,

n: 0; 1 oder 2,

Alk: eine zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p, m und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten, 5

x: eine Zahl von 2 bis 8,

Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, 10

Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, 15

und/oder Ruße in einer Menge 20 phr bis 250 phr, wobei die Gesamtmenge der Füllstoffe 300 phr nicht überschreitet, extrudiert.

**11. Verfahren gemäß Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,**
daß man Kautschukpulver gemeinsam mit einem
oder mehreren der Verarbeitungs- oder Vulkanisati-
onshilfsmittel 25

Zinkoxid,
Zinkstearat,
Stearinsäure,
Polyalkohole,
Polyamine, 35
Weichmacher,
Alterungsschutzmittel gegen Wärme, Licht
oder Verstärkerharze,
Flammschutzmittel (Al(OH)_3 , Mg(OH)_2),
40

in den gummitechnisch üblichen Konzentrationen in
der dispersiven Mischzone extrudiert.

**12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorher-
gehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,**
daß man mit einem Kornspektrum von 25 µm bis
3000 µm oder in granulierter Form von 2 bis 10 mm
vorliegendes Kautschukpulver extrudiert. 45

50

55

Schneckenkonfiguration mit Zugabstellen und Temperaturlührung

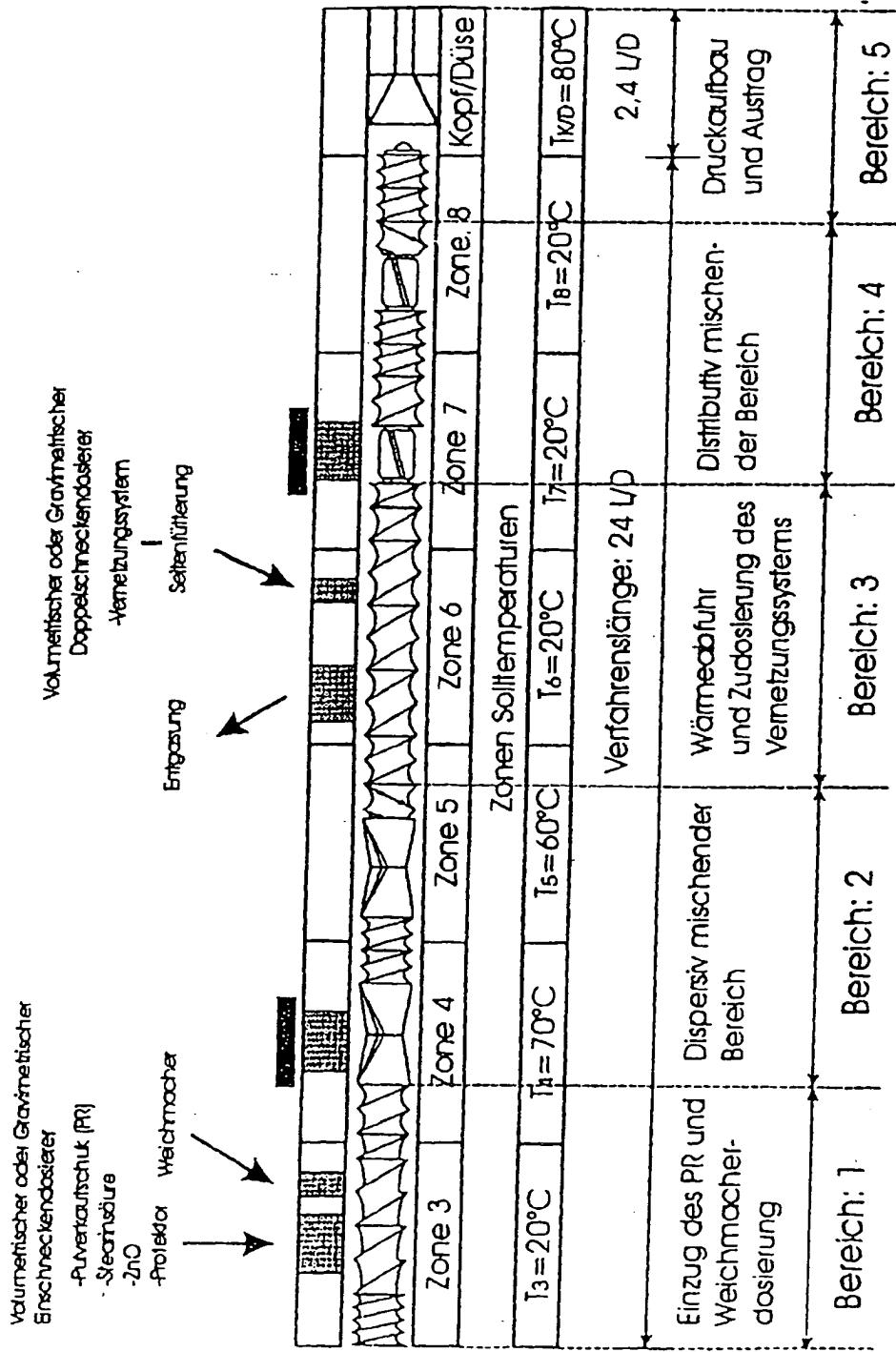


Abbildung 1

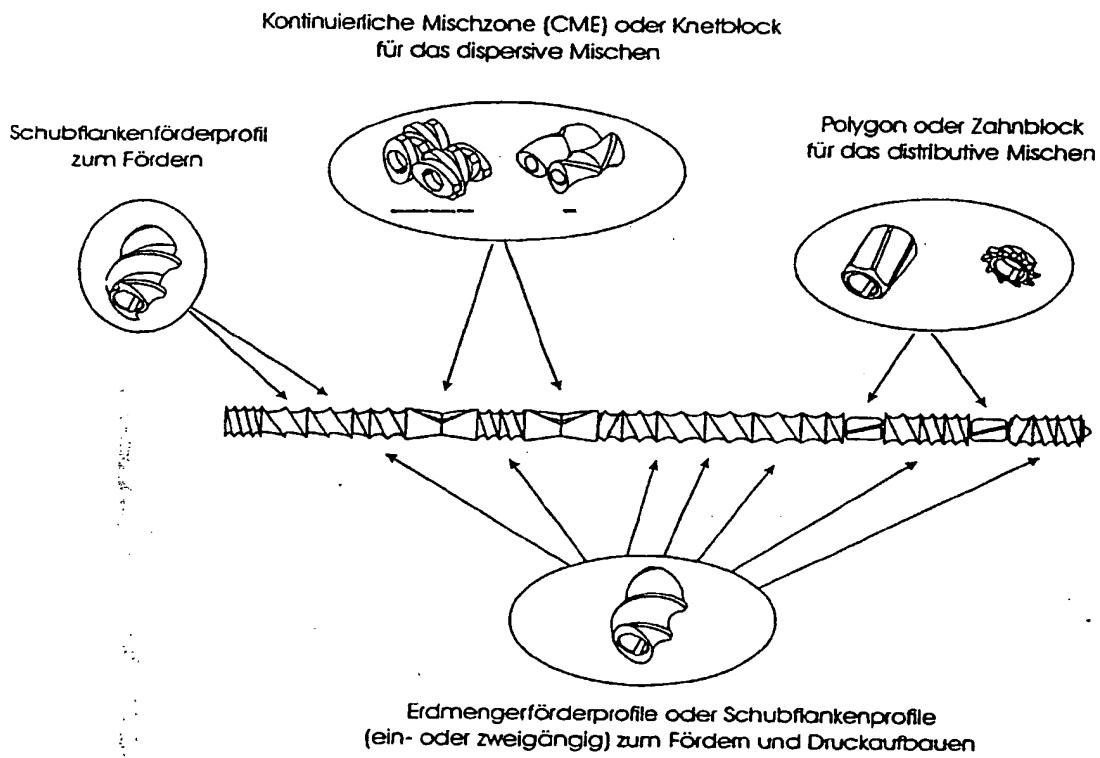


Abbildung 2

Schneckenkonfiguration mit Zugabstellen und Temperaturführung
-unter Zugabe von Wasser zur Wärmeabfuhr.

Volumetrischer oder Gravimetrischer
Erschneckendosierer

- Punktaufschutt [P]
- Stahlinsüre
- ZnO
- Protektol

Volumetrischer oder Gravimetrischer
Doppelschneckeoder
Vernetzungssystem

Entgasung des
Wasserdomples

Weichmacher

Wasser
3% - 6%

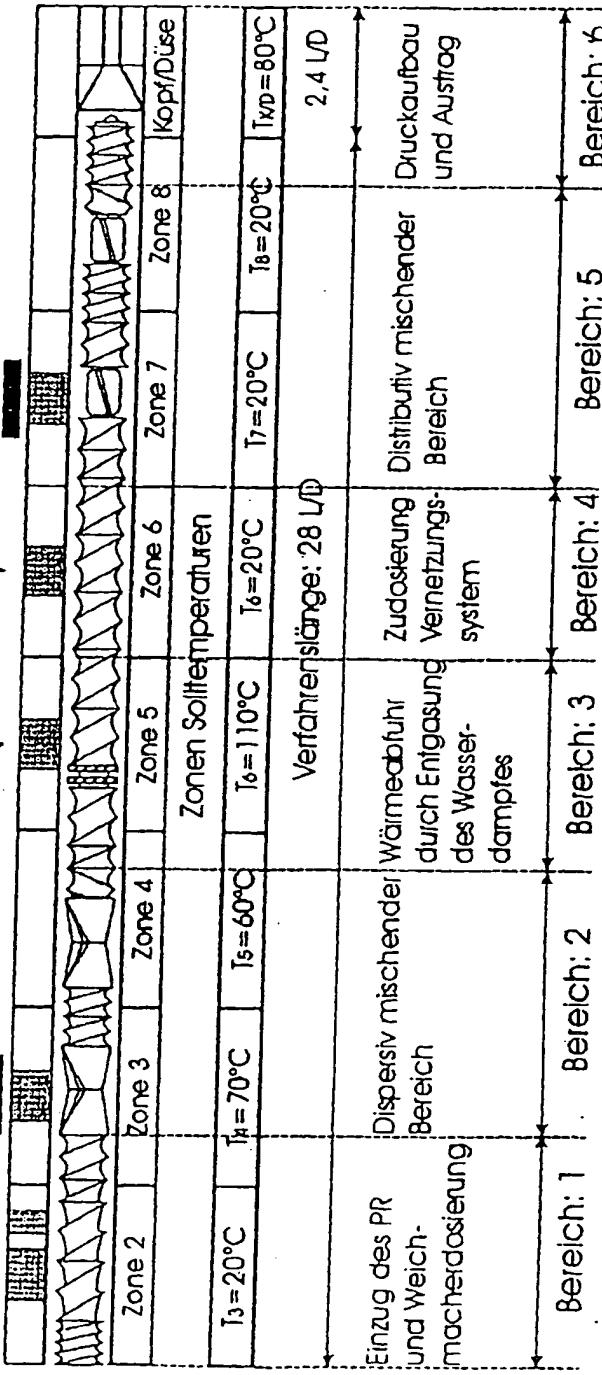
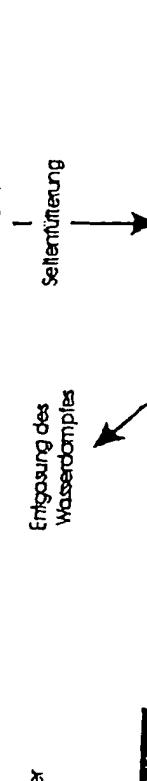


Abbildung 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 1524

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 711 904 A (HANDA PAWAN KUMAR ET AL) 27. Januar 1998 (1998-01-27) * Spalte 5, Zeile 25 - Spalte 6, Zeile 4; Ansprüche 1,6; Abbildungen 1,6-9; Beispiel 1 * * Spalte 11, Zeile 44-46 * ---	1-12	B29B7/46 B29B7/48 B29B7/88 B29B7/84 B29C47/10 B29C47/38
X	EP 0 512 303 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 11. November 1992 (1992-11-11) * Seite 1-6; Abbildungen 2-8 *	1-12	
X	US 5 358 693 A (BRINKMANN HEINZ ET AL) 25. Oktober 1994 (1994-10-25) * Spalte 6, Zeile 18 - Spalte 9, Zeile 48; Anspruch 1; Abbildungen 1-3 *	1-12	
X	US 5 758 961 A (DEAL MICHEL ET AL) 2. Juni 1998 (1998-06-02) * Abbildungen 1-5 *	1-9	
A	US 4 046 849 A (WILKUS EDWARD VINCENT ET AL) 6. September 1977 (1977-09-06) * Beispiel IX *	7,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	US 4 607 797 A (ENIKOPOW NIKOLAI S ET AL) 26. August 1986 (1986-08-26) * Anspruch 1; Abbildungen 1-5 *	1-12	B29B B29C
A	EP 0 611 078 A (GATES RUBBER CO) 17. August 1994 (1994-08-17) * Anspruch 1; Tabelle 1 *	1-12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart MÜNCHEN	Abschlußdatum der Recherche 9. August 2000	Prüfer Kofeoed, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 1524

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

09-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5711904	A	27-01-1998	AU	6843796 A	27-03-1997
			CA	2168282 A	06-03-1997
			WO	9709162 A	13-03-1997
EP 0512303	A	11-11-1992	US	5158725 A	27-10-1992
			AU	644992 B	23-12-1993
			AU	1522892 A	05-11-1992
			BR	9201375 A	01-12-1992
			CA	2054181 A	30-10-1992
			JP	5154835 A	22-06-1993
			KR	190725 B	01-06-1999
US 5358693	A	25-10-1994	DE	4039943 A	17-06-1992
			AT	116593 T	15-01-1995
			CS	9103790 A	16-09-1992
			DE	59104152 D	16-02-1995
			EP	0490056 A	17-06-1992
			JP	4276407 A	01-10-1992
			RU	2050273 C	20-12-1995
			US	5302635 A	12-04-1994
US 5758961	A	02-06-1998	FR	2698820 A	10-06-1994
			US	5626420 A	06-05-1997
			AT	155386 T	15-08-1997
			AU	672244 B	26-09-1996
			AU	5221993 A	16-06-1994
			BR	9304937 A	21-06-1994
			CA	2110850 A	08-06-1994
			CN	1092350 A,B	21-09-1994
			CZ	9302669 A	15-06-1994
			DE	69312246 D	21-08-1997
			DE	69312246 T	08-01-1998
			EP	0605781 A	13-07-1994
			ES	2106255 T	01-11-1997
			JP	6210627 A	02-08-1994
			MX	9307607 A	30-06-1994
			PL	301307 A	13-06-1994
			RU	2123932 C	27-12-1998
US 4046849	A	06-09-1977	US	3997494 A	14-12-1976
			AR	197993 A	24-05-1974
			AU	473427 B	24-06-1976
			AU	5736873 A	09-01-1975
			BE	802552 A	16-11-1973
			DE	2365507 A	22-05-1975
			DE	2332583 A	28-02-1974

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 1524

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

09-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4046849 A		DK 490375 A DK 490475 A ES 417002 A ES 437263 A FR 2192897 A GB 1443461 A IN 144625 A IN 140294 A IT 991274 B JP 49080141 A JP 54008228 B NL 7310025 A SE 399006 B SE 7610421 A TR 18338 A US 3962531 A US 4045403 A ZA 7304140 A	30-10-1975 30-10-1975 01-03-1976 01-04-1977 15-02-1974 21-07-1976 20-05-1978 09-10-1976 30-07-1975 02-08-1974 13-04-1979 22-01-1974 30-01-1978 20-09-1976 10-05-1977 08-06-1976 30-08-1977 29-05-1974
US 4607797 A	26-08-1986	DE 3332629 A JP 1750964 C JP 4039405 B JP 60085908 A	28-03-1985 08-04-1993 29-06-1992 15-05-1985
EP 0611078 A	17-08-1994	US 5374387 A AT 169553 T BR 9400340 A CA 2114364 A DE 69412299 D DE 69412299 T ES 2120567 T JP 2686592 B JP 6240153 A KR 121859 B US 5597235 A	20-12-1994 15-08-1998 02-08-1994 30-07-1994 17-09-1998 07-01-1999 01-11-1998 08-12-1997 30-08-1994 13-11-1997 28-01-1997

EPO FORM P061

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)